

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-501251

(P2001-501251A)

(43) 公表日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 77/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

3/22

3/22

3/38

3/38

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-516604
 (86) (22) 出願日 平成9年9月22日 (1997.9.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年3月29日 (1999.3.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US97/16819
 (87) 国際公開番号 WO98/14510
 (87) 国際公開日 平成10年4月9日 (1998.4.9)
 (31) 優先権主張番号 60/027,066
 (32) 優先日 平成8年9月30日 (1996.9.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国 19898 デラウェア州
 ウィルミントン マーケット ストリート
 1007
 (72) 発明者 宮保 淳
 京都府京都市伏見区竹田浄菩提院町60-2
 メゾンドイッセイタケダ507
 (72) 発明者 越田 れい子
 神奈川県横浜市港北区箕輪町2-14-19-608
 (74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 色の安定な難燃性ポリアミド樹脂

(57) 【要約】

本発明は、融点が280℃から340℃であるポリアミドを20から80重量パーセントと；無機充填材を0から50重量パーセントと；50～70重量パーセントの臭素を含む難燃剤を10から35重量パーセントと；アンチモン化合物を1から10重量パーセントとを含有する成形用組成物を提供し、その成形用組成物に0.1から4重量パーセントのホウ酸亜鉛を添加することにより、ポリアミド樹脂の色の安定性を改良する方法に関する。上記の重量パーセントは、ポリアミド、無機充填剤、難燃剤、アンチモン化合物、およびホウ酸亜鉛のみの総量に基づく。その成形用組成物を成形して成形品を製造することは、本発明の一部である。

【特許請求の範囲】

1. ポリアミド樹脂の色の安定性を改良する方法において、

280℃から340℃の融点を有するポリアミド20から80重量パーセント；無機充填剤0から50重量パーセント；50～70重量パーセントの臭素を含有する難燃剤10から35重量パーセント；およびアンチモン化合物1から10重量パーセントを含有する成形用組成物を提供する工程と、

0. 1から4重量パーセントのホウ酸亜鉛を該成形用組成物に添加する工程とを具備、ここで、上記重量パーセントは、ポリアミド、無機充填材、難燃剤、アンチモン化合物、およびホウ酸亜鉛のみの総重量に基づき、および、

該成形用組成物を成形して成形品を製造する工程を具備することを特徴とする方法。

2. 請求項1に記載の方法から製造されたことを特徴とする成形品。

3. 請求項1に記載の方法から製造されたことを特徴とするコネクタ。

【発明の詳細な説明】

色の安定な難燃性ポリアミド樹脂

発明の背景

表面実装技術（SMT）のコネクタにおける最近の傾向によれば、コネクタが高い熱安定性および良好な燃焼性能を有することが要求される。熱可塑性樹脂の中で芳香族ポリアミド、46ナイロン、ポリフェニレンサルファイドおよび液晶ポリマーのような樹脂がSMTコネクタに使用され、得られた組成物はUL94燃焼性試験にしたがってV-0であるように難燃剤がその熱可塑性樹脂とともに使用されるべきである。

しかしながら、難燃剤および熱可塑性樹脂の慣用の組成物に関する問題は、組成物が押し出されるかまたは成形されるときに、その組成物の色の品質が低下することが時折あることである。例えば、その組成物は、主として難燃剤の分解によると思われる黒い筋または茶色の物質を有することがある。

ICIの米国特許第4,105,621号は、ガラス繊維、ハロゲン化難燃剤、ホウ酸亜鉛、およびアンチモンの酸化物を含む一群の酸化物を含有するポリアミド組成物を開示する。成形時の色の安定性の問題の認識も示唆もない。

BASFの欧州特許第410,301号は、臭素化合物、充填材、エラストマーポリマーおよび”相乗作用の金属酸化物および／または金属ホウ酸塩”を含有するポリアミド組成物を開示する。ここでも色の安定性は示唆されていない。

発明の要旨

本発明は、ポリアミド樹脂の色の安定性を改良する方法に関し、融点が280℃から340℃であるポリアミドを20から80重量パーセントと；無機充填材を0から50重量パーセントと；50～70重量パーセントの臭素を含む難燃剤を10から35重量パーセントと；アンチモン化合物を1から10重量パーセントとを含有する成形用組成物を提供し、その成形用組成物に0.1から4重量パーセントのホウ酸亜鉛を添加し、およびその成形用組成物を成形して成形品を製造する。ここで、上記の重量パーセントは、ポリアミド、無機充填剤、難燃剤、

アンチモン化合物、およびホウ酸亜鉛のみの総量に基づく。

発明の詳細な説明

本発明によれば、酸化アンチモンを用いて、ポリアミドにおけるハロゲン系難燃剤の使用を拡張して、押し出し機または成形装置における樹脂の保持時間は一層長くなるものの、色の品質を改良することができる。

本発明は、融点が280℃から340℃であるポリアミドを20から80重量パーセントと；無機充填材を0から50重量パーセントと；50～70重量パーセントの臭素を含む難燃剤を10から35重量パーセントと；アンチモン化合物を1から10重量パーセントとを含有する成形用組成物を提供し、その成形用組成物に0.1から4重量パーセントのホウ酸亜鉛を添加し、およびその成形用組成物を成形して成形品を製造することにより、ポリアミド樹脂の色の安定性を改良する方法に関する。ここで、上記の重量パーセントは、ポリアミド、無機充填剤、難燃剤、アンチモン化合物、およびホウ酸亜鉛のみの総量に基づく。また、本発明は、本発明の方法から製造された成形品およびコネクタに関する。

本発明において使用されるポリアミドは、融点が約280℃から約340℃であるいかなるポリアミドでもよい。適当なポリアミドの例は、ヘキサメチレンテレフタルアミドから誘導された単位20～80モル%と、ヘキサメチレンアジパミドから誘導された単位80～20モル%とから成るコポリアミドである。このポリアミドは、以下、6T/66コポリマーと称される。他の適当なポリアミドは、ヘキサメチレンテレフタルアミドから誘導された単位20～80モル%と、ヘキサメチレンセバカミド、ヘキサメチレンドデカミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド、2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド、またはこれらの混合物から誘導された単位80～20モル%とから成るポリアミドを含む。

本発明の組成物において使用されるコポリアミドの製造方法には特別な制限はない。それは通常の熔融重合により容易に製造することができる。本発明のコポリマーを製造するひとつの方法は、米国特許第5,378,800号に教示されているオートクレーブ1工程重合プロセスである。そのプロセスは、反応器に、所望の二酸とジアミンとの混合物の塩水溶液を供給し、加圧下でその溶液を加熱

し、減圧し、ほぼ大気圧以下の圧力でその反応混合物を維持し、そして反応器か

らポリアミドを吐出する工程を含む。これに代わるプロセスは、プレポリマーを調製し、そしてそのプレポリマーを押し出し機において固相重合または熔融混合を行い重合度を高める工程を含む。そのプレポリマーは、6 T 塩（ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とから形成される塩）および6 6 塩（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とから形成される塩）を含有する水溶液を150℃～320℃で加熱することにより調製される。これに代わるプロセスは、6 T 塩および6 6 塩を、融点より低い温度で固相重合を直接に行うことから成る。

本発明の組成物は、例えば、ガラス繊維および炭素繊維のような繊維状強化材、ガラスビーズ、タルク、カオリン、ウォラストナイト、並びにマイカを含む無機充填材または強化剤を含有する。これらの中でガラス繊維が好ましい。本発明において用いるのに適当なガラス繊維は、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂用の強化剤として一般的に使用されているものである。好ましいガラス繊維は、ガラスロービング、ガラスチョップドストランド、および直径3～20マイクロメートルの連続ガラスフィラメントから作られたガラスヤーンの形態である。

本発明の樹脂組成物は、難燃剤を含有する。それは、臭素を50～70重量%含有する臭素化ポリスチレンおよび／または臭素化ポリフェニレンエーテルに基づく難燃剤である。そのポリスチレンは、5000より高い、好ましくは20,000より高い、および更に好ましくは28,000より高い重量平均分子量を有する。好ましい難燃剤は、臭素化ポリスチレンまたはポリジブロモスチレンである。

本発明による組成物において、臭素含有難燃剤は、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、およびアンチモン酸ナトリウムから成る群から選択された特定のアンチモン化合物である難燃助剤と組み合わせ用いられる。アンチモン酸ナトリウムが好ましい。

上記の組成物を用いて、ホウ酸亜鉛なしで、V-0のUL-94（試験の日付1996年10月29日）等級を達成することができる。しかしながら、本発明のポリアミドは、ポリアミドの融点が280℃から340℃と相対的に高いため、本来高い加工温度を有する。これらの高い加工温度は、押し出しおよび成形の間

にポリマーの黒い筋または変色を起こすおそれがある。

したがって、本発明の重要な特徴は、上記の組成物へのホウ酸亜鉛の添加である。ホウ酸亜鉛は、ドリップ抑制剤、樹脂のトラッキング性能を改良するため、および耐腐食性を改良するための難燃性相乗剤として効果的であると当該技術において知られている。しかしながら、本発明は、ホウ酸亜鉛が、上述されたポリアミド、無機充填材、難燃剤およびアンチモン化合物の組成物に添加されると、得られた成形用組成物は、成形されたときに改良された色を示すという発見に基づく。さらに、成形用組成物は、成形品の色の品質の低下を伴わずに、成形装置において一層長い保持時間の下で保持してもよい。

本発明のコポリアミド樹脂は、耐衝撃改良剤、粘度調整剤、顔料、染料、酸化防止剤、および耐熱向上剤のような種々の添加剤を、その特性を害さない量で、混合することもできる。

実施例

本発明は、以下の実施例および比較例により具体的に示される。

6 T / 6 6 (5 5 / 4 5 モルパーセント)、Nissan ChemicalによりSunepoch (登録商標) NA1070Lとして販売されているアンチモン酸ナトリウム、Great Lakesにより販売されているPDBS-80 (商標) ポリジブロモスチレン(5 9 重量パーセントの臭素を含有する)、およびBoraxにより販売されているFirebrake (登録商標) 290ホウ酸亜鉛 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) またはFirebrake (登録商標) 500ホウ酸亜鉛 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) の混合物を、サイドフィーダーが装備された二軸押し出し機 (ZSK-40, W&P) で押し出し、そしてペレット化した。例4および例6において、難燃剤は、Ferroにより供給されたPyro-Chek (登録商標) 68PBC臭素化ポリスチレンであった。

すべてのサンプルは、DuPontのSurlyn (登録商標) 8920 (ナトリウムアイオノマー樹脂) 1. 0 %およびHoechst PED 521 (酸化されたポリエチレンワックス) 0. 2 %を含有した。各組成物の残余はポリアミドであった。

3 4 0 °Cで5 0 mm × 9 0 mm × 3. 2 mmの寸法を有するプレートを、金型における保持時間を3分、1 0分および1. 5分の中で変えて成形することにより

ペレット化された混合物の色の安定性を評価した。慣用の成形プロセスは、10分未満の保持時間を典型的に使用する。ASTM試験手順を用いてすべての機械的特性を測定した：

引張り強さおよび伸び：ASTM D638-95

曲げ弾性率および強さ：ASTM D790-95A

ノッチ付きアイゾット強さ：ASTM D256-93A

すべては、1996年6月付けのASTMの巻中にあった。

UL94にしたがって、1/32インチ厚（0.79375ミリメートル）の成形されたバーを用いて、燃焼性を試験した。

実施例から得られた結果を以下の表にまとめる。実施例1から実施例4は、ホウ酸亜鉛がポリアミド樹脂組成物の色の安定性を改良したことを示す。

実施例1から実施例3において、ポリジプロモスチレン難燃剤を含む組成物は、15分の保持時間後でさえ色の安定性を示した。実施例4において、Pyrochek（登録商標）難燃剤を含む組成物も色の安定性を示した。その成形品は、例6における成形品より明るい色を有した。機械的特性は、2%のホウ酸亜鉛を添加したときでさえ低下を示さなかった。実施例1～実施例4において、340℃で10分後でさえ、安定性は良好であった。

例5～例7は比較例である。比較例5は、10分の保持時間後に成形品に黒い筋を示したので、色の安定性の不足を示した。比較例7において、0.06%のホウ酸亜鉛を添加した後に成形品の色の安定性は改良されたが、その改良は顕著ではなかった。

表

番号		実施例				比較例		
		1	2	3	4	5	6	7
ベースナイロンの種類		6 T/66	6 T/66	6 T/66	6 T/66	6 T/66	6 T/66	6 T/66
ガラス	(%)	30	30	30	40	30	40	30
PDBS-80(商標)	(%)	24	24	24	—	24	—	24
Pyro-chek(登録商標)68PBC	(%)	—	—	—	17	—	17	—
アンチモン酸ナトリウム	(%)	4	4	4	2	4	4	4
Firebrake(登録商標)290	(%)	0.15	0.3	0.9	—	0	0	0.06
Firebrake(登録商標)500	(%)	—	—	—	2	—	—	—
引張り強さ	(MPa)	151	161	150	208	—	203	150
伸び	(%)	1.8	2.0	1.8	1.8	—	1.8	1.8
曲げ強さ	(MPa)	212	230	207	282	—	274	213
曲げ弾性率	(MPa)	10272	10407	10379	14621	150	14676	10300
ノッチ付きアイソット	(J/m)	71	84	64	116	1.8	110	69
燃焼性(1/32 インチ厚)	UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	209	V-0	V-0
340℃で8分後の状態		A	A	A	A*	A	A	A
340℃で10分後の状態		A	A	A	—	C	—	B
340℃で15分後の状態		C	B	A	—	D	—	C

A : スプルー、ランナーおよび成形品に黒い筋なし C : スプルー、ランナーおよび成形品の端に黒い筋

B : スプルーおよびランナーにだけ黒い筋 D : スプルー、ランナーおよび成形品の半分を超えて黒い筋

* = 例6より明るい色

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 97/16819		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 COBK3/00 COBL77/00 COBL25/18 //(COBK3/00,3:00,3:38), (COBL77/00,77:00,25:18),(COBL25/18,25:18,77:00)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COBK COBL		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 410 301 A (BASF AG) 30 January 1991 cited in the application see page 9 - page 10 see claims 1-10	1,2
X	US 4 105 621 A (MASLEN JOHN ET AL) 8 August 1978 cited in the application see claim 1	1,2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 94-253002 XP002049839 & JP 06 184 431 A (ASAHI KASEI KOGYO KK) , 5 July 1994 see abstract	1,2
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 December 1997		02/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patensaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 97/16819

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 94-253001 XP002049840 & JP 06 184 430 A (ASAHI KASEI KOGYO KK) . 5 July 1994 see abstract</p> <p>-----</p>	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/16819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0410301 A	30-01-91	DE 3924869 A	31-01-91
		CA 2019904 A	27-01-91
		DE 59007375 D	10-11-94
		ES 2060874 T	01-12-94
		JP 3066755 A	22-03-91
<hr/>			
US 4105621 A	08-08-78	GB 1572497 A	30-07-80
		AT 356898 B	27-05-80
		AU 507925 B	06-02-80
		AU 2192877 A	10-08-78
		BE 851665 A	22-08-77
		CA 1090031 A	18-11-80
		CH 626904 A	15-12-81
		DE 2706827 A	01-09-77
		FR 2341619 A	16-09-77
		JP 1397633 C	07-09-87
		JP 52102364 A	27-08-77
		JP 61058496 B	11-12-86
		NL 7701565 A,B,	23-08-77
		SE 432108 B	19-03-84
		SE 7701605 A	21-08-77
		ZA 7700487 A	28-12-77
<hr/>			